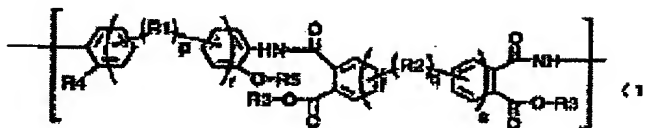


POLYAMIC ACID COMPOSITION, SOLUBLE POLYIMIDE COMPOSITION, AND POLYBENZOXAZOLE-POLYIMIDE COMPOSITION

Patent number: JP2001348428
Publication date: 2001-12-18
Inventor: SUWA MITSUFUMI; FUJITA YOJI; SUGIMOTO KAZUNORI
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- International: C08G73/06
- european:
Application number: JP20000343220 20001110
Priority number(s): JP20000343220 20001110; JP19990364022 19991222; JP20000106359 20000407

Abstract of JP2001348428

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin having a low permittivity and heat resistance. **SOLUTION:** Provided is a polyamic acid composition comprising repeating units represented by formula (1) [wherein R1 and R2 are each any one group selected from methylene, oxygen, C(CH3)2, C(CF3)2, and COO; R3 is any one group selected from hydrogen, a 1-10C hydrocarbon group, (meth)acryloyloxyethyl, (meth)acryloyloxy-n-propyl, (meth)acryloyloxy-i-propyl, and (meth)acryloyloxy-n-butyl; R4 is hydrogen, a 1-4C hydrocarbon group, a 1-4C alkoxyl, an ester group, carboxyl, or hydroxyl; R5 is hydrogen, a 1-6C hydrocarbon group, R6-CO, or R6COO (wherein R6 is a 1-4C hydrocarbon group); (p) and (q) are each an integer of 0-2; and (r) and (s) are each 0 or 1].



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-348428
(P2001-348428A)

(43)公開日 平成13年12月18日(2001.12.18)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 G 73/06

識別記号

F I

C 0 8 G 73/06

テーマコード(参考)

4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2000-343220(P2000-343220)

(22)出願日 平成12年11月10日(2000.11.10)

(31)優先権主張番号 特願平11-364022

(32)優先日 平成11年12月22日(1999.12.22)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願2000-106359(P2000-106359)

(32)優先日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 諏訪 充史

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 藤田 陽二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 杉本 和則

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド酸組成物、可溶性ポリイミド組成物およびポリベンゾオキサゾール-ポリイミド組成物

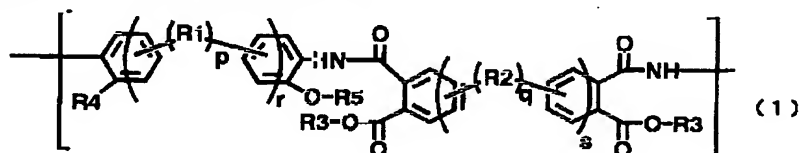
(57)【要約】

【課題】低誘電率かつ耐熱性を有する樹脂を提供する。

【解決手段】下記の一般式(1)で表される繰り返し単

位からなることを特徴とするポリアミド酸組成物。

【化1】



(式中、R1、R2はメチレン、酸素、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、COOのうちのいずれかの基を示す。R3は水素原子、炭素数1から10までの炭化水素基、(メタ)アクリロイルオキシエチル基、(メタ)アクリロイルオキシn-プロピル基、(メタ)アクリロイルオキシi-プロピル基、(メタ)アクリロイルオキシn-ブチル基のうちのいずれかの基を示す。R4は水素原子、炭素数1か

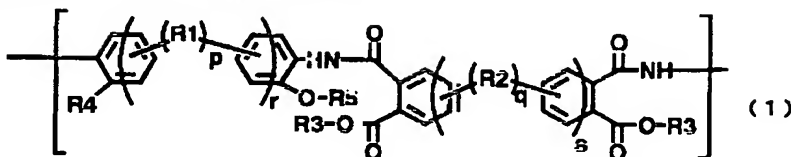
ら4までの炭化水素基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基、カルボキシル基、水酸基を示す。R5は水素原子、炭素数1から6までの炭化水素基、R6-CO基、R6-OCO基を示す。R6は炭素数1から4までの炭化水素基を示す。p、qは0から2までの整数を示す。r、sは0または1を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記的一般式(1)で表される繰り返し単

位からなることを特徴とするポリアミド酸組成物。

【化1】

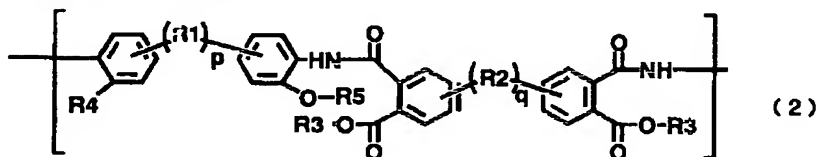


(式中、R1、R2はメチレン、酸素、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 COO のうちのいずれかの基を示す。R3は水素原子、炭素数1から10までの炭化水素基、(メタ)アクリロイルオキシエチル基、(メタ)アクリロイルオキシn-プロピル基、(メタ)アクリロイルオキシi-プロピル基、(メタ)アクリロイルオキシn-ブチル基のうちのいずれかの基を示す。R4は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基、炭素数1から4までのアルコキ

シ基、エステル基、カルボキシル基、水酸基を示す。R5は水素原子、炭素数1から6までの炭化水素基、R6-CO基、R6-OCO基を示す。R6は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基を示す。p、qは0から2までの整数を示す。r、sは0または1を示す。)

【請求項2】下記的一般式(2)で表される繰り返し単位からなることを特徴とするポリアミド酸組成物。

【化2】

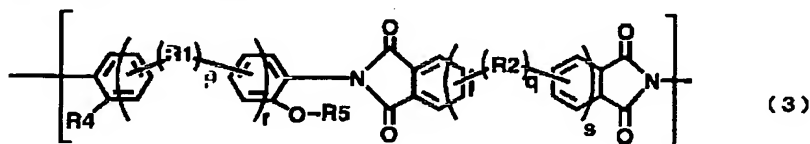


(式中、R1、R2はメチレン、酸素、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 COO のうちのいずれかの基を示す。R3は水素原子、炭素数1から10までの炭化水素基、(メタ)アクリロイルオキシエチル基、(メタ)アクリロイルオキシn-プロピル基、(メタ)アクリロイルオキシi-プロピル基、(メタ)アクリロイルオキシn-ブチル基のうちのいずれかの基を示す。R4は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基、炭素数1から4までのアルコキ

シ基、エステル基、カルボキシル基、水酸基を示す。R5は水素原子、炭素数1から6までの炭化水素基、R6-CO基、R6-OCO基を示す。R6は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基を示す。p、qは0から2までの整数を示す。r、sは0または1を示す。)

【請求項3】下記的一般式(3)で表される繰り返し単位からなることを特徴とする可溶性ポリイミド組成物。

【化3】

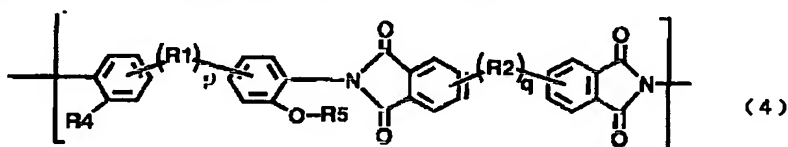


(式中、R1、R2はメチレン、酸素、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 COO のうちのいずれかの基を示す。R4は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基、カルボキシル基、水酸基を示す。R5は水素原子、炭素数1から6までの炭化水素基、R6-CO基、R6-OCO基を示す。R6

は炭素数1から4までの炭化水素基を示す。p、qは0から2までの整数を示す。r、sは0または1を示す。)

【請求項4】下記的一般式(4)で表される繰り返し単位からなることを特徴とする可溶性ポリイミド組成物。

【化4】



(式中、R1、R2はメチレン、酸素、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 COO のうちのいずれかの基を示す。R4は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基、カルボキシル基、水酸基を示す。R5は水素原子、炭素数1から6までの炭

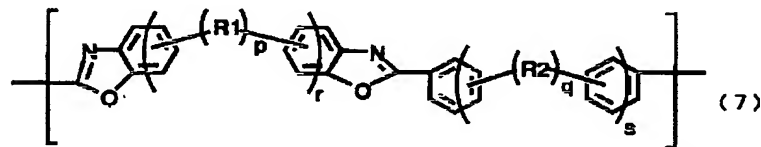
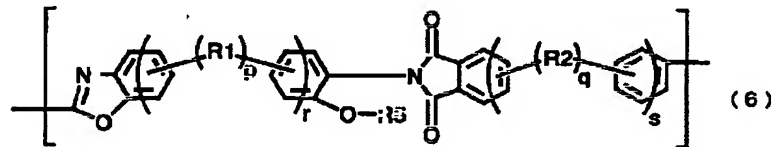
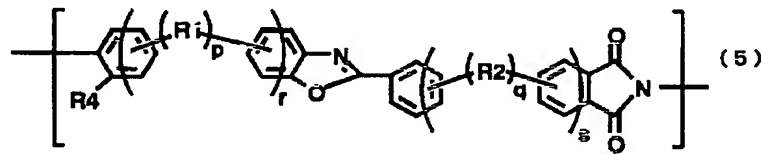
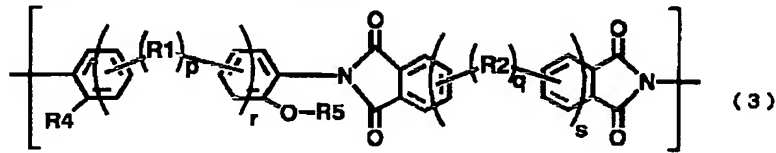
化水素基、R6-CO基、R6-OCO基を示す。R6は炭素数1から4までの炭化水素基を示す。p、qは0から2までの整数を示す。)

【請求項5】下記的一般式(3)及び一般式(5)で表される繰り返し単位を有する組成物、または一般式

(3) 及び一般式(6)および一般式(7)で表される繰り返し単位を有する組成物、または一般式(6)および一般式(7)で表される繰り返し単位を有する組成物

の少なくとも1つ含有することを特徴とするポリベンゾオキサゾールーポリイミド組成物

【化5】



(式中、R1、R2はメチレン、酸素、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 COO のうちのいずれかの基を示す。R4は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基、カルボキシ基、水酸基を示す。R5は水素原子、炭素数1から6までの炭化水素基、 $R6-CO$ 基、 $R6-O-CO$ 基を示す。R6は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基を示す。ただし、R4が水酸基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基以外の基を表す場合、一般式(3)及び一般式(5)であり、R4が水酸基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基の場合は、一般式(3)及び一般式(6)及び一般式(7)あるいは一般式(6)及び一般式(7)となる。p、qは0から2までの整数を示す。r、sは0または1を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアミド酸組成物およびポリベンゾオキサゾールーポリイミド組成物に係り、特に低い誘電率を有する材料に関する。

【0002】

【従来の技術】大型計算機の演算処理速度は、素子の高速化、実装系の高密度化によって高速化の一途をたどっている。これに対し、実装基板の信号層に用いる絶縁材料の低誘電化の要求も高まっている。この理由は、絶縁膜の誘電率が低ければ低い程、下記(1)式に示す関係により、信号伝播遅延が低減され、その結果、演算処理速度の高速化が見込めるからである。

【0003】 $Td = l(\epsilon)^{0.5} \quad (1)$

Td：信号伝播遅延時間、l：回路定数、 ϵ ：絶縁層の比誘電率。

【0004】具体的な方法として、従来絶縁層に用いられていたセラミックス(ϵ は約10)を、有機材料($\epsilon = 2 \sim 6$)に替える試みがなされている。その材料としては、実装基板製造時の薄膜プロセス、並びに、チップ接続、ピン付等の後工程に耐えられる優れた耐熱性を有する、例えば米国特許第3179634号記載のポリイミド系樹脂が着目されている。

【0005】この中でも、低比誘電率のポリイミドとしては、サーミッドFA-7001(株)カネボウエヌエスシー)が、 $\epsilon = 2.95$ (10kHz、カタログ

値)という値で、市販品の中で低い値を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記ポリイミド系樹脂にあっても、演算処理速度の高速化に伴い、さらに比誘電率の低いものが要求されてきているのが実情である。すなわち、計算機用薄膜多層基板に代表される、高速信号処理が求められる基板や、素子の絶縁層に好適な材料として、低比誘電率で、しかも、耐熱性の優れた材料が要求されている。

【0007】本発明の目的は、このような要求に沿った、従来より低誘電率で、かつ、従来と同等の耐熱性を有して、高速信号処理が求められる基板や、素子の絶縁

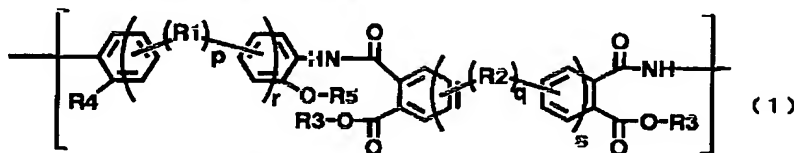
層に好適な材料とその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記の一般式(1)で表される繰り返し単位からなることを特徴とするポリアミド酸組成物であり、一般式(3)で表される繰り返し単位からなることを特徴とする可溶性ポリイミド組成物であり、一般式(3)、一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)のいずれかで構成されることを特徴とするポリベンゾオキサゾール-ポリイミド組成物である。

【0009】

【化6】

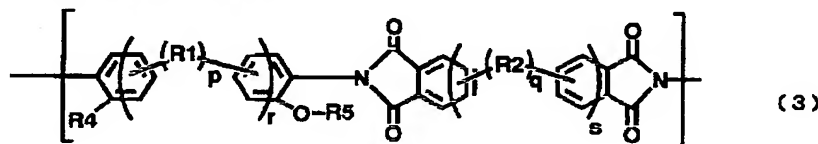


【0010】(式中、R1、R2はメチレン、酸素、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、COOのうちのいずれかの基を示す。R3は水素原子、炭素数1から10までの炭化水素基、(メタ)アクリロイルオキシエチル基、(メタ)アクリロイルオキシn-プロピル基、(メタ)アクリロイルオキシi-プロピル基、(メタ)アクリロイルオキシn-ブチル基のうちのいずれかの基を示す。R4は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基、炭素数1から4

までのアルコキシ基、エステル基、カルボキシル基、水酸基を示す。R5は水素原子、炭素数1から6までの炭化水素基、R6-CO基、R6-OCO基を示す。R6は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基を示す。p、qは0から2までの整数を示す。r、sは0または1を示す。)

【0011】

【化7】

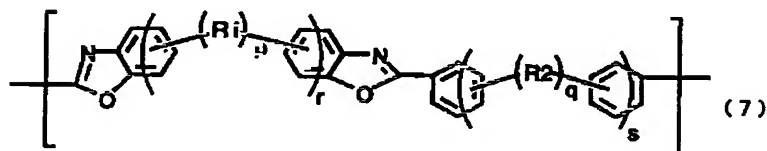
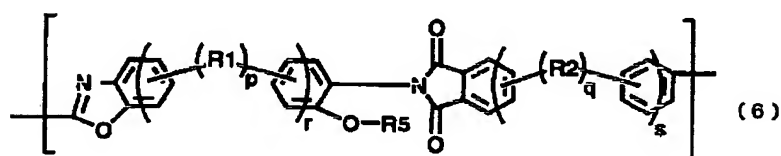
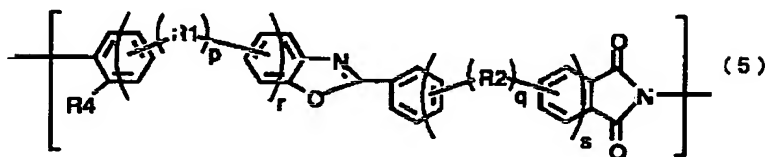
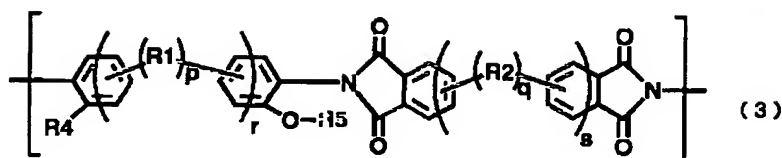


【0012】(式中、R1、R2はメチレン、酸素、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、COOのうちのいずれかの基を示す。R4は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基、カルボキシル基、水酸基を示す。R5は水素原子、炭素数1から6までの炭化水素基、R6-CO基、R6-OCO基を

示す。R6は炭素数1から4までの炭化水素基を示す。p、qは0から2までの整数を示す。r、sは0または1を示す。)

【0013】

【化8】



【0014】(式中、R1、R2はメチレン、酸素、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、COOのうちのいずれかの基を示す。R4は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基、カルボキシル基、水酸基を示す。R5は水素原子、炭素数1から6までの炭化水素基、R6-CO基、R6-OCO基を示す。R6は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基を示す。ただし、R4が水酸基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基以外の基を表す場合、一般式(5)及び一般式(6)であり、R4が水酸基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基の場合は、一般式(7)及び一般式(8)となる。p、qは0から2までの整数を示す。r、sは0または1を示す。)

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、一般式(1)で表されるポリアミド酸や、一般式(3)で表される可溶性ポリイミドを熱硬化し、一般式(3)及び一般式(5)で表されるポリベンゾオキサゾール-ポリイミド、または一般式(3)及び一般式(6)及び一般式(7)で表されるポリベンゾオキサゾール-ポリイミド、または一般式(6)及び一般式(7)で表されるポリベンゾオキサゾール-ポリイミドに変換することによって、上記目的を

達成するものである。また、一般式(2)で表されるポリアミド酸、及び一般式(4)で表される可溶性ポリイミドも上記目的を達成できるものである。

【0016】本発明における一般式(1)及び一般式(2)で表されるポリアミド酸または、一般式(3)及び一般式(4)で表される可溶性ポリイミドのR1、R2は、メチレン、酸素、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、COOのうちのいずれかの基を示し、好ましくは、酸素、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂である。また、R3は水素原子、炭素数1から10までの炭化水素基、(メタ)アクリロイルオキシエチル基、(メタ)アクリロイルオキシn-プロピル基、(メタ)アクリロイルオキシi-プロピル基、(メタ)アクリロイルオキシn-ブチル基のうちのいずれかの基を示し、好ましくは、水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基、(メタ)アクリロイルオキシエチル基、(メタ)アクリロイルオキシn-プロピル基、(メタ)アクリロイルオキシi-プロピル基である。R4は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基、カルボキシル基、水酸基を示し、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、アセトキシ基、カルボキシル基、メトキシ基、エトキシ基、トートキシ基、水酸基である。R5は水素

原子、炭素数1から6までの炭化水素基、 R_6-CO 基、 R_6-OCO 基を示し、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、n-ブチル基、 R_6-CO 基、 R_6-OCO 基である。R6は、水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基を示し、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、n-ブチル基である。

【0017】本発明における一般式(1)及び一般式(2)で表されるポリアミド酸は、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジグリム、γ-ブチロラクトン等の極性溶媒中で、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の重合反応により製造すればよい。

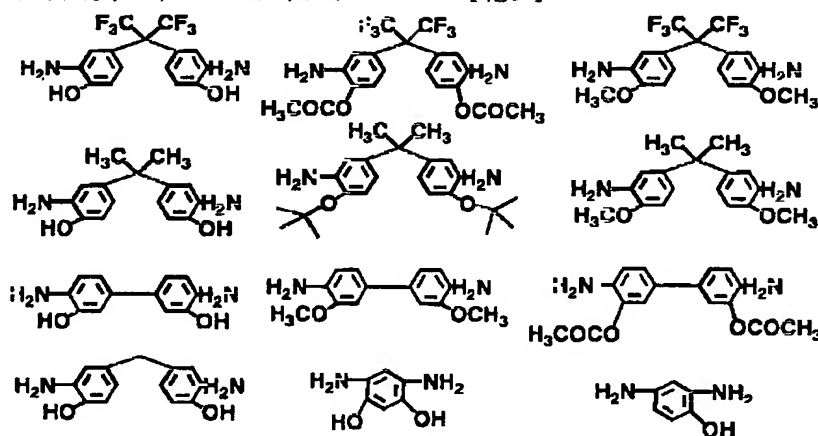
【0018】本発明における、一般式(3)及び一般式(4)で表されるポリイミドは、N,N-ジメチルアセ

トアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジグリム、γ-ブチロラクトン等の極性溶媒中で、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の重合反応により、一旦、ポリアミド酸溶液を製造し、これに、無水酢酸/ピリジンを添加してイミド化する”化学イミド法”あるいは、一旦製造したポリアミド酸溶液にトルエンを添加し、トルエン共沸によって加熱脱水してイミド化する”熱イミド化法”によって製造すればよい。

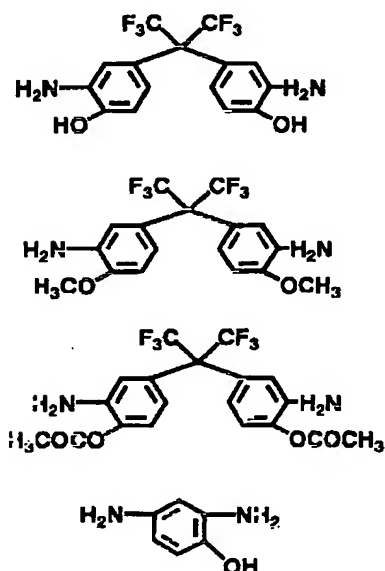
【0019】本発明で使用されるジアミンとしては、アミノ基のオルト位に酸素原子を有するものであれば良く、好ましい化合物は下記に挙げられる。

【0020】

【化9】



【0021】さらに好ましい化合物は下記に挙げられる。

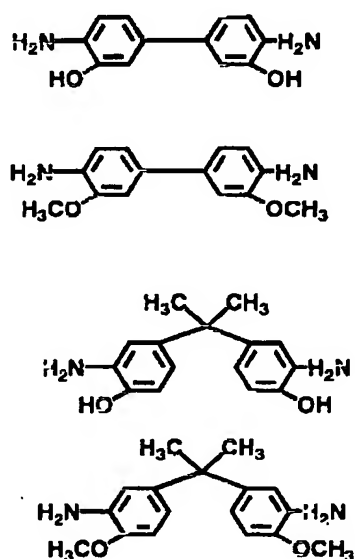


【0023】もし、アミノ基のオルト位に酸素原子が無ければ、熱硬化時に、イミドの生成だけがおこり、ベンゾオキサゾールは生成しないため好ましくない。

【0024】また、1~40モル%の範囲の、他のジア

【0022】

【化10】



ミン成分を用いて変性することもできる。これらの例としては、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(トリフル

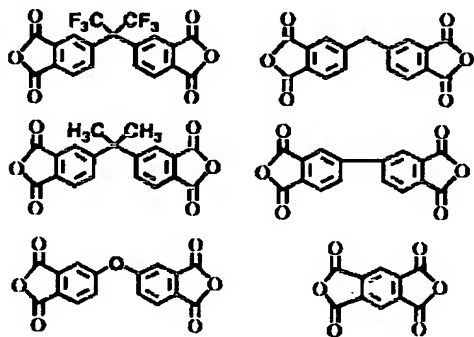
オロメチル)ベンチジン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物などを挙げることができる。このような例として、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(トリフルオロメチル)ベンチジン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物など、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。このようなジアミン成分を40モル%以上共重合すると得られるポリマーの誘電率が高くなる恐れがある。

【0025】さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲で、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどを1~10モル%共重合することもできる。

【0026】上記テトラカルボン酸二無水物としては、下記の化合物が好ましいものとして挙げられる。

【0027】

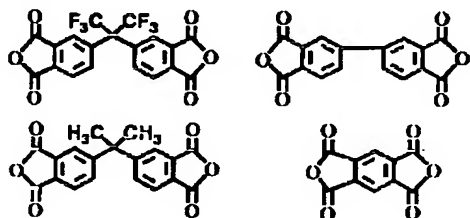
【化11】



【0028】特に好ましい化合物は下記に挙げたものである。

【0029】

【化12】



【0030】また、1~40モル%の範囲の、他の酸二無水物成分を用いて変性することもできる。これらの例としては、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボ

ン酸、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族のテトラカルボン酸などを挙げることができる。このような酸二無水物成分を40モル%以上共重合すると得られるポリマーの誘電率が高くなる恐れがある。

【0031】また、必要に応じて上記、本発明の材料と基板との塗れ性を向上させる目的で界面活性剤、乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセートなどのエステル類、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を混合しても良い。また、2酸化ケイ素、2酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを添加することもできる。

【0032】さらにシリコンウエハーなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤、チタンキレート剤などを本発明の材料に0.5から10重量%添加したり、下地基板をこのような薬液で前処理したりすることもできる。

【0033】添加する場合、メチルメタクリロキシジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、などのシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤をワニス中のポリマーに対して0.5から10重量%添加する。

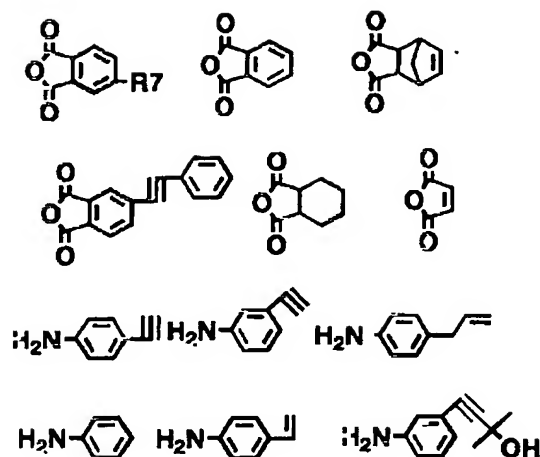
【0034】基板を処理する場合、上記で述べたカップリング剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5から20重量%溶解させた溶液をスピンコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などで表面処理をする。場合によっては、その後50℃から300℃までの温度をかけることで、基板と上記カップリング剤との反応を進行させる。

【0035】また、本発明の一般式(3)で表されるポリイミドは、上記の方法の他に一般式(1)で表されるポリアミド酸の分子量を調節し、熱処理、化学処理等を行うことによって得られるが、一般式(3)で表されるポリイミドが、前記に示す合成溶剤を含む有機溶剤に対して、可溶性であるためには、重量平均分子量が、ポリスチレン換算で3000~90000であることが好ましく、さらに好ましくは、5000~60000である。また一般式(4)で表されるポリイミドも同様に、一般式(2)で表されるポリアミド酸から、上記の方法で得ることができる。

【0036】さらに、この分子量調節には例えば、以下のような末端封止剤が用いられるが分子量調節機能があれば特に限定されるものではない。

【0037】

【化13】



【0038】式中、R7はH、CH₃、C₂H₅、COOH、COOC H₃、COOC₂H₅、OH、のうちのいずれかの基を示す。

【0039】分子量調節剤の添加量としては、ジアミン成分に対して0.1～50モル%の範囲が好ましく、特に好ましくは1～40モル%である。

【0040】このようにして製造された一般式(1)で表されるポリアミド酸、または一般式(3)で表される可溶性ポリイミドは、熱硬化によって、本発明における一般式(3)及び一般式(5)で表されるポリベンゾオキサゾールーポリイミド、あるいは一般式(3)及び一般式(6)および一般式(7)で表されるポリベンゾオキサゾールーポリイミド、あるいは一般式(6)および一般式(7)で表されるポリベンゾオキサゾールーポリイミドのいずれかに変換されるものである。

【0041】本発明における一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)で表される化合物のR1、R2は、メチレン、酸素、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、COOのうちのいずれかの基を示し、好ましくは、酸素、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂である。また、R4は水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基、カルボキシル基、水酸基を示し、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、アセトキシ基、カルボキシル基、メトキシ基、エトキシ基、トープトキシ基、水酸基である。R5は水素原子、炭素数1から6までの炭化水素基、R6-CO基、R6-OCO基を示し、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、トープチル基、R6-CO基、R6-OCO基である。R6は、水素原子、炭素数1から4までの炭化水素基を示し、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、トープチル基である。

【0042】また、一般式(3)および一般式(5)は、R4が水酸基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基以外の基を表す場合にとりうる構造であり、一般式(3)及び一般式(6)及び一般式(7)、あるいは一般式(6)及び一般式(7)は、R4が水酸基、炭素数1から4までのアルコキシ基、エステル基を表す場合にとりうる構造である。

【0043】本発明のポリベンゾオキサゾールーポリイミド組成物は、ベンゾオキサゾールとイミドの両方が存在することにより、ベンゾオキサゾール由来の低誘電率と、ポリイミド由来の耐溶剤性及び基板接着性を併せ持つ。

【0044】次に、本発明の材料を熱硬化し、成膜する方法について説明する。前記の方法で合成された本発明のポリアミド酸溶液及び／または本発明のポリイミド溶液を基板上に塗布する。基板としては、ガラス基盤、シリコンウエハー、セラミックス類、ガリウムヒ素などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法としてはスピンナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが通常、乾燥後の膜厚が、0.1から150μmになるように塗布される。

【0045】次に本発明の材料を塗布した基板を乾燥して、皮膜を得る。乾燥はオープン、ホットプレート、赤外線などを使用し、40度から700度の範囲で1分から10時間行うのが好ましい。特に300度から600度の範囲で30分から8時間行うのが好ましい。また、熱硬化して得られた膜の平行方向の屈折率(TE)は、1.595から1.367好ましく、特に好ましくは、1.500から1.400である。

【0046】熱硬化膜の5%重量減少温度(Td5)は、500℃から650℃が好ましく、特に好ましくは、510℃から590℃である。

【0047】熱硬化膜の比誘電率(ε)は、2.85から2.00好ましく、特に好ましくは、2.80から2.10である。

【0048】

【実施例】以下、本発明をより詳細に説明するために、実施例及び比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0049】特性の測定方法

膜厚の測定

シリコンウエハーに製膜した膜に傷を付け、その傷の深さを測定し、その深さを膜の厚さとした。

【0050】比誘電率の測定

膜の1kHzにおける静電容量を、(株)横川ヒューレットパカード製のLCRメータ4284Aで測定し、下記の式(II)を用いて比誘電率εを求めた。測定周波数は1kHzを用いた。

$$\epsilon = c \cdot d / \epsilon_0 \cdot S \quad (II)$$

(c: 静電容量、d: 試料膜厚、ε₀: 真空の誘電率、S: 上部電極面積)。

【0051】屈折率の測定

He-Neレーザーの波長633nmを用い、プリズムカップラー法で20℃で測定し、膜面に対して、平行方向の屈折率(TE)を測定した。

赤外吸収スペクトル (IR) 測定

シリコンウエハーに製膜した膜を (株) 堀場製作所製の FT-720 を用いてそのまま測定した。

5%重量減少温度 (Td5)

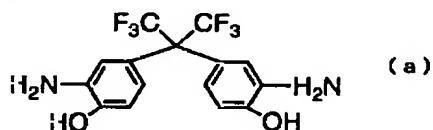
(株) 島津製作所製の熱重量測定装置 TGA-50 により窒素雰囲気中、昇温速度 10℃/分 で測定した。

【0052】実施例1

反応容器である 500ml の 4 つ口フラスコに、羽根付攪拌棒、冷却管、N₂ ガス導入管を取り付けた後、乾燥 N₂ ガスを流した。フラスコ内を N₂ ガスで十分置換し、その後、脱水蒸留した N, N-ジメチルアセトアミドを 150g 入れ、下記 (a) 式で表される芳香族ジアミン ((株) セントラル硝子製) 25.49g (69.6mmol) を加え完全に溶解した。

【0053】

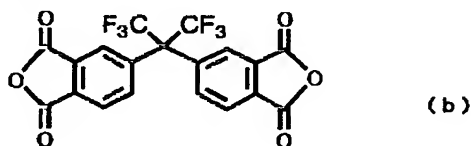
【化14】



【0054】この後、フラスコをウオーターバスにつけ、下記 (b) 式で表されるテトラカルボン酸二無水物 ((株) ダイキン工業製) 34.01g (76.55mmol) を反応液の温度が 60℃ 以上にならないよう少量ずつ加えた。この際、反応容器壁についた下記テトラカルボン酸二無水物を N, N-ジメチルアセトアミド 50g で洗い流しながら加えた。

【0055】

【化15】



【0056】この後、室温で 6 時間攪拌した後、自然冷却し、室温まで下がったところで攪拌を止め、ヒドロキシ基含有ポリアミド酸ワニス (A) を得た。

【0057】次に、このワニスをボアサイズ 2μm のテフロン (登録商標) フィルタを用い加圧濾過して異物を除き、6×6cm のアルミ基板上にスピン塗布した。次いで、ホットプレート ((株) 大日本スクリーン製 SKW-636) を用いて、120℃ で 4 分プリバークした。さらにオープン ((株) 光洋リンドバーク製イナートオープン) を用いて、200℃ 30 分、さらに 350℃ 60 分熱処理によりイミド化及びベンゾオキサゾール化し、厚さ 3.7μm のポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜を形成した。

【0058】その後、アルミ基板状に形成したポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜上にマスク蒸着により上部アルミ電極を形成し、該膜の一部をカッタナイフによ

り削り、下部アルミ電極を露出させ、誘電率測定用試料を作製した。

【0059】この試料を用い、ポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜の静電容量を測定し、比誘電率を算出した。また、静電容量測定用フィルムと同様にして、シリコンウエハー上に熱硬化して成膜したポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜を用い、赤外吸収スペクトル (IR)、屈折率 (TE) を測定した。その後、5%重量減少温度 (Td5) を測定した。

【0060】赤外吸収スペクトル：ブロード吸収 3400 cm⁻¹ (OH)

イミド特性吸収 1789、1728 cm⁻¹ (CO)

ベンゾオキサゾール特性吸収 1481 cm⁻¹ (CO)。

【0061】実施例2

ヒドロキシ基含有ポリアミド酸ワニス (A) を実施例 1 と同様にして加圧濾過し、プリバークまで同様に行った。さらに実施例 1 と同じオープンを用いて、200℃ 30 分、さらに 400℃ 240 分熱処理によりイミド化及びベンゾオキサゾール化し、厚さ 4.12μm のポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜を形成した。

【0062】その後、実施例 1 と同様にして、誘電率測定 (静電容量測定) 用試料を作製し、実施例と同様にして、各項目について評価を行った。

【0063】赤外吸収スペクトル：ブロード吸収 3500 cm⁻¹ (OH)

イミド特性吸収 1793、1735 cm⁻¹ (CO)

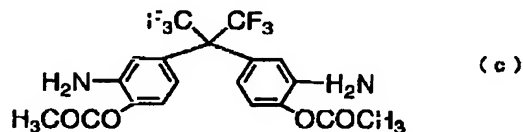
ベンゾオキサゾール特性吸収 1481 cm⁻¹ (CO)。

【0064】実施例3

反応容器である 500ml の 4 つ口フラスコに、羽根付攪拌棒、冷却管、N₂ ガス導入管を取り付けた後、乾燥 N₂ ガスを流した。フラスコ内を N₂ ガスで十分置換し、その後、脱水蒸留した N, N-ジメチルアセトアミドを 150g 入れ、下記 (c) 式で表される芳香族ジアミン 31.52g (70.0mmol) を加え完全に溶解した。

【0065】

【化16】



【0066】この後、フラスコをウオーターバスにつけ、上記 (b) 式で表されるテトラカルボン酸二無水物 34.01g (76.55mmol) を反応液の温度が 60℃ 以上にならないよう少量ずつ加えた。この際、反応容器壁についた下記テトラカルボン酸二無水物を N, N-ジメチルアセトアミド 50g で洗い流しながら加えた。

【0067】この後、室温で 6 時間攪拌した後、自然冷

却し、室温まで下がったところで攪拌を止め、ポリアミド酸ワニス(B)を得た。

【0068】次に、ワニス(B)を実施例1と同様に加圧濾過、プリベークを行い、さらに実施例1と同じオーブンをを用いて、200℃30分、さらに450℃120分熱処理によりイミド化及びベンゾオキサゾール化し、厚さ4.0μmのポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜を形成した。その後、実施例1と同様にして、評価を行った。

赤外吸収スペクトル：イミド特性吸収1793、1735cm⁻¹(CO)

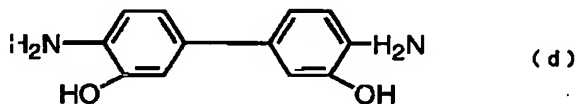
ベンゾオキサゾール特性吸収1481cm⁻¹(CO)。

【0069】実施例4

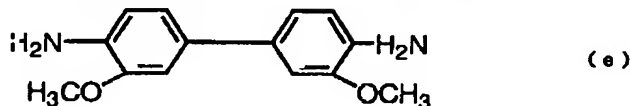
反応容器である500mlの4つ口フラスコに、羽根付攪拌棒、冷却管、N₂ガス導入管を取り付けた後、乾燥N₂ガスを流した。フラスコ内をN₂ガスで十分置換し、その後、脱水蒸留したN-メチルピロリドンに150g入れ、下記(d)式で表される芳香族ジアミン(株)和歌山精化工業製)10.81g(50.0mmol)を加え完全に溶解した。

【0070】

【化17】



【0071】この後、フラスコをウォーターバスにつけ、ジアミンと等モル量の上記(b)式で表されるテトラカルボン酸二無水物22.21g(50.0mmol)を反応液の温度が60℃以上にならないよう少量ずつ加えた。この際、反応容器壁についた上記テトラカルボン酸二無水物をN-メチルピロリドン50gで洗い流しながら加えた。この後、室温で6時間攪拌した後、自然冷却し、室温まで下がったところで攪拌を止め、ヒドロキシ基含有ポリアミド酸ワニス(C)を得た。



【0078】この後、フラスコをウォーターバスにつけ、上記(b)式で表されるテトラカルボン酸二無水物22.21g(50.0mmol)を反応液の温度が60℃以上にならないよう少量ずつ加えた。この際、反応容器壁についた上記テトラカルボン酸二無水物をN-メチルピロリドン50gで洗い流しながら加えた。この後、室温で6時間攪拌した後、自然冷却し、室温まで下がったところで攪拌を止め、ポリアミド酸ワニス(D)を得た。

【0079】次に、ワニス(D)を実施例1と同様に加圧濾過、プリベークを行い、さらに実施例1と同じオーブンをを用いて、200℃30分、さらに450℃120

分熱処理によりイミド化及びベンゾオキサゾール化し、厚さ3.8μmのポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜を形成した。その後、実施例1と同様にして、評価を行った。

【0072】次に、ワニス(C)を実施例1と同様に加圧濾過、プリベークを行い、さらに実施例1と同じオーブンをを用いて、200℃30分、さらに450℃120分熱処理によりイミド化及びベンゾオキサゾール化し、厚さ3.8μmのポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜を形成した。その後、実施例1と同様にして、評価を行った。

【0073】赤外吸収スペクトル：イミド特性吸収1793、1735cm⁻¹(CO)

ベンゾオキサゾール特性吸収1481cm⁻¹(CO)

実施例5

ヒドロキシ基含有ポリアミド酸ワニス(C)を実施例4と同様にして加圧濾過、プリベークし、同じオーブンをを用いて、200℃30分、さらに500℃60分熱処理によりイミド化及びベンゾオキサゾール化し、厚さ4.0μmのポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜を形成した。

【0074】その後、実施例1と同様にして、誘電率測定用試料を作製し、実施例1と同様にして、各項目について評価を行った。

【0075】赤外吸収スペクトル：イミド特性吸収1793、1735cm⁻¹(CO)

ベンゾオキサゾール特性吸収1481cm⁻¹(CO)。

【0076】実施例6

反応容器である500mlの4つ口フラスコに、羽根付攪拌棒、冷却管、N₂ガス導入管を取り付けた後、乾燥N₂ガスを流した。フラスコ内をN₂ガスで十分置換し、その後、脱水蒸留したN-メチルピロリドンに150g入れ、下記(e)式で表される芳香族ジアミン(株)和歌山精化工業製)12.46g(51.0mmol)を加え完全に溶解した。

【0077】

【化18】

分熱処理によりイミド化及びベンゾオキサゾール化し、厚さ4.11μmのポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜を形成した。その後、実施例1と同様にして、各種評価を行った。

【0080】赤外吸収スペクトル：イミド特性吸収1793、1735cm⁻¹(CO)

ベンゾオキサゾール特性吸収1481cm⁻¹(CO)。

【0081】実施例7

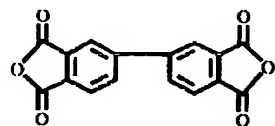
反応容器である500mlの4つ口フラスコに、羽根付攪拌棒、冷却管、N₂ガス導入管を取り付けた後、乾燥N₂ガスを流した。フラスコ内をN₂ガスで十分置換し、その後、脱水蒸留したγ-ブチロラクトンを150g入

れ、上記 (a) 式で表される芳香族ジアミン 14.65 g (40.0 mmol) を加え完全に溶解した。

【0082】この後、フラスコをウォーターバスにつけ、下記 (f) 式で表されるテトラカルボン酸二無水物 (株) 三菱化学製 10.59 g (36.0 mmol) を反応液の温度が 60℃ 以上にならないよう少量ずつ加えた。この際、反応容器壁についた下記テトラカルボン酸二無水物を γ-ブチロラクトン 50 g で洗い流しながら加えた。

【0083】

【化19】



(f)

【0084】この後、室温で6時間攪拌した後、自然冷却し、室温まで下がったところで攪拌を止め、ヒドロキシ基含有ポリアミド酸ワニス (E) を得た。

【0085】次に、このワニスを実施例1と同様に加圧濾過、プリベークを行い、さらに実施例1と同じオープンを用いて、200℃30分、さらに450℃120分熱処理によりイミド化及びベンゾオキサゾール化し、厚さ3.9 μmのポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜を形成した。その後、実施例1と同様にして、誘電率測定用試料を作製し、実施例1と同様にして、各項目について評価を行った。

赤外吸収スペクトル：イミド特性吸収 1793、1735 cm⁻¹ (CO)

ベンゾオキサゾール特性吸収 1481 cm⁻¹ (CO)。

【0086】実施例8

ヒドロキシ基含有ポリアミド酸ワニス (E) を実施例7と同様にして加圧濾過、プリベークし、さらに、実施例1と同じオープンを用いて、200℃30分、さらに500℃120分熱処理によりイミド化及びベンゾオキサゾール化し、厚さ4.0 μmのポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜を形成した。その後、実施例1と同様にして、誘電率測定用試料を作製し、実施例1と同様にして、各項目について評価を行った。

赤外吸収スペクトル：イミド特性吸収 1793、1735 cm⁻¹ (CO)

ベンゾオキサゾール特性吸収 1481 cm⁻¹ (CO)。

【0087】実施例9

実施例1において、芳香族ジアミン及びテトラカルボン酸二無水物を加えるまで、実施例1と同様に行い、その後、50℃で6時間攪拌した後、無水酢酸 15.63 g (153.1 mmol)、ピリジン 12.1 g (153.1 mmol) を添加し、50℃で3時間攪拌を続けた。反応後、ポリマーを純水に沈殿させ、80℃で一晩乾燥し、ポリマー粉体 54 g 得た。続いて、このポリマー粉体 10 g をはかり、ここに N, N-ジメチルアセト

アミド 30 g を加え 50℃ で 3 時間攪拌し、ポリマー粉体が溶解した後、自然冷却し、室温まで下がったところで攪拌を止め、ヒドロキシ基含有ポリイミドワニス (F) を得た。

【0088】次にヒドロキシ基含有ポリイミドワニス (F) を実施例1と同様にして加圧濾過し、プリベークまで同様に行った。さらに実施例1と同じオープンを用いて、350℃360分熱処理によりベンゾオキサゾール化し、厚さ3.9 μmのポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜を形成した。その後、実施例1と同様にして、誘電率測定 (静電容量測定) 用試料を作製し、実施例1と同様にして、各項目について評価を行った。

【0089】赤外吸収スペクトル：ブロード吸収 3400 cm⁻¹ (OH)

イミド特性吸収 1789、1728 cm⁻¹ (CO)

ベンゾオキサゾール特性吸収 1481 cm⁻¹ (CO)。

【0090】実施例10

ヒドロキシ基含有ポリイミドワニス (F) を実施例1と同様にして加圧濾過し、プリベークまで同様に行った。さらに実施例1と同じオープンを用いて、400℃240分熱処理によりベンゾオキサゾール化し、厚さ4.05 μmのポリベンゾオキサゾールーポリイミド膜を形成した。その後、実施例1と同様にして、誘電率測定 (静電容量測定) 用試料を作製し、実施例1と同様にして、各項目について評価を行った。

【0091】赤外吸収スペクトル：ブロード吸収 3500 cm⁻¹ (OH)

イミド特性吸収 1793、1735 cm⁻¹ (CO)

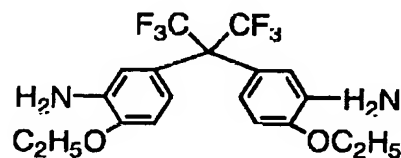
ベンゾオキサゾール特性吸収 1481 cm⁻¹ (CO)。

【0092】実施例11

反応容器である 500 ml の 4 つ口フラスコに、羽根付攪拌棒、冷却管、N₂ ガス導入管を取り付けた後、乾燥 N₂ ガスを流した。フラスコ内を N₂ ガスで十分置換し、その後、脱水蒸留した N, N-ジメチルアセトアミドを 150 g 入れ、下記 (g) 式で表される芳香族ジアミン 29.57 g (70 mmol) を加え完全に溶解した。

【0093】

【化20】



(g)

【0094】この後、フラスコをウォーターバスにつけ、上記 (b) 式で表されるテトラカルボン酸二無水物 31.1 g (70 mmol) を反応液の温度が 60℃ 以上にならないよう少量ずつ加えた。この際、反応容器壁についた下記テトラカルボン酸二無水物を N, N-ジメチルアセトアミド 50 g で洗い流しながら加えた。

【0095】この後、50℃で6時間攪拌した後、無水

酢酸 15.63 g (153.1 mmol)、ピリジン 2.1 g (153.1 mmol) を添加し、50℃で3時間攪拌を続けた。反応後、ポリマーを純水に沈殿させ、80℃で一晩乾燥し、ポリマー粉体 5.2 g 得た。続いて、このポリマー粉体 10 g をはかり、ここに N, N-ジメチルアセトアミド 30 g を加え 50℃で3時間攪拌し、ポリマー粉体が溶解した後、自然冷却し、室温まで下がったところで攪拌を止め、ポリイミドワニス (G) を得た。

【0096】次に、ワニス (G) を実施例 1 と同様に加圧濾過、プリベークを行い、さらに実施例 1 と同じオープンを用いて、さらに 450℃120分熱処理によりベンゾオキサゾール化し、厚さ 3.85 μm のポリベンゾオキサゾール-ポリイミド膜を形成した。その後、実施例 1 と同様にして、評価を行った。

【0097】赤外吸収スペクトル：イミド特性吸収 1793、1735 cm⁻¹ (CO)

ベンゾオキサゾール特性吸収 1481 cm⁻¹ (CO)。

【0098】実施例 12

実施例 4 において、実施例 4 と同じ芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を用い、実施例 4 と同様に N-メチルピロリドン 50 g に溶解した。この後、50℃で3時間攪拌した後、トルエン 50 g を添加し、反応生成水をトルエン共沸によって脱水しながら、120℃で3時間反応した。その後、160℃まで反応液の温度を上げトルエンを留去し、自然冷却、室温まで下がったところで攪拌を止め、ヒドロキシ基含有ポリイミドワニス (H) を得た。

【0099】次に、ワニス (H) を実施例 1 と同様に加圧濾過、プリベークを行い、さらに実施例 1 と同じオープンを用いて、さらに 450℃120分熱処理によりベンゾオキサゾール化し、厚さ 3.75 μm のポリベンゾオキサゾール-ポリイミド膜を形成した。その後、実施例 1 と同様にして、評価を行った。

【0100】赤外吸収スペクトル：ブロード吸収 3500 cm⁻¹ (OH)

イミド特性吸収 1793、1735 cm⁻¹ (CO)

ベンゾオキサゾール特性吸収 1481 cm⁻¹ (CO)。

【0101】実施例 13

ヒドロキシ基含有ポリイミドワニス (H) を実施例 1 と同様にして加圧濾過、プリベークし、同じオープンを用いて、500℃60分熱処理によりベンゾオキサゾール化し、厚さ 4.22 μm のポリベンゾオキサゾール-ポリイミド膜を形成した。その後、実施例 1 と同様にして、誘電率測定用試料を作製し、実施例 1 と同様にして、各項目について評価を行った。

【0102】赤外吸収スペクトル：イミド特性吸収 1793、1735 cm⁻¹ (CO)

ベンゾオキサゾール特性吸収 1481 cm⁻¹ (CO)。

【0103】実施例 14

実施例 5 において、実施例 5 と同じ芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を用い、実施例 5 と同様に N-メチルピロリドン 50 g に溶解した。この後、50℃で3時間攪拌した後、トルエン 50 g を添加し、反応生成水をトルエン共沸によって脱水しながら、120℃で3時間反応した。その後、160℃まで反応液の温度を上げトルエンを留去し、自然冷却、室温まで下がったところで攪拌を止め、ポリイミドワニス (I) を得た。

【0104】次に、ワニス (I) を実施例 1 と同様に加圧濾過、プリベークを行い、さらに実施例 1 と同じオープンを用いて、さらに 450℃120分熱処理によりベンゾオキサゾール化し、厚さ 3.95 μm のポリベンゾオキサゾール-ポリイミド膜を形成した。その後、実施例 1 と同様にして、評価を行った。

【0105】赤外吸収スペクトル：イミド特性吸収 1793、1735 cm⁻¹ (CO)

ベンゾオキサゾール特性吸収 1481 cm⁻¹ (CO)。

【0106】実施例 15

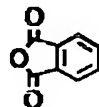
反応容器である 500 ml の 4 つ口フラスコに、羽根付攪拌棒、冷却管、N₂ ガス導入管を取り付けた後、乾燥 N₂ ガスを流した。フラスコ内を N₂ ガスで十分置換し、その後、脱水蒸留した γ-ブチロラクトンを 150 g 入れ、上記 (a) 式で表される芳香族ジアミン 14.65 g (40 mmol) を加え完全に溶解した。

【0107】この後、フラスコをウォーターバスにつけ、上記 (f) 式で表されるテトラカルボン酸二無水物 9.42 g (32 mmol) を反応液の温度が 60℃以上にならないよう少量ずつ加えた。この際、反応容器壁についた下記テトラカルボン酸二無水物を γ-ブチロラクトン 50 g で洗い流しながら加えた。

【0108】この後、60℃で2時間攪拌した後、下記 (h) 式で表される末端封止剤 (株) 東京化成工業製) を 2.36 g (16 mmol) を添加した。この際、反応容器壁についた下記末端封止剤を γ-ブチロラクトン 50 g で洗い流しながら加えた。

【0109】

【化 21】



(h)

【0110】この後、50℃で2時間攪拌した後、無水酢酸 8.17 g (80 mmol)、ピリジン 6.32 g (80 mmol) を添加し、50℃で3時間攪拌を続けた。反応後、ポリマーを純水に沈殿させ、80℃で一晩乾燥し、ポリマー粉体 23.0 g 得た。続いて、このポリマー粉体 10.0 g をはかり、ここに γ-ブチロラクトン 30 g を加え 50℃で3時間攪拌し、ポリマー粉体が溶解した後、自然冷却し、室温まで下がったところで攪拌を止め、ヒドロキシ基含有ポリイミド (J) を得

た。

【0111】次に、このワニスを実施例1と同様に加圧
 濾過、プリベークを行い、さらに実施例1と同じオー
 ブンを用いて、450℃120分熱処理によりベンゾオキ
 サゾール化し、厚さ4.25μmのポリベンゾオキサゾ
 ール-ポリイミド膜を形成した。その後、実施例1と同
 様にして、誘電率測定用試料を作製し、実施例1と同
 様にして、各項目について評価を行った。

【0112】赤外吸収スペクトル：イミド特性吸収17
 93、1735cm⁻¹（CO）

ベンゾオキサゾール特性吸収1481cm⁻¹（CO）。

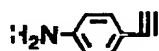
【0113】実施例16

反応容器である500mlの4つ口フラスコに、羽根付
 攪拌棒、冷却管、N₂ガス導入管を取り付けた後、乾燥
 N₂ガスを流した。フラスコ内をN₂ガスで十分置換し、
 その後、脱水蒸留したN-メチルピロリドン50g
 入れ、上記（e）式で表される芳香族ジアミン9.77
 g（40mmol）を加え完全に溶解した。

【0114】この後、フラスコをウォーターバスにつ
 け、上記（b）式で表されるテトラカルボン酸二無水物
 22.21g（50mmol）を反応液の温度が60℃
 以上にならないよう少量ずつ加えた。この際、反応容器
 壁についた上記テトラカルボン酸二無水物をN-メチル
 ピロリドン50gで洗い流しながら加えた。この後、5
 0℃で2時間攪拌した後、下記（i）式で表される末端
 封止剤（株）富士フイルム製）を2.34g（20m
 mol）を添加した。この際、反応容器壁についた下記
 末端封止剤をN-メチルピロリドン50gで洗い流しなが
 ら加えた。

【0115】

【化22】



(i)

【0116】この後、50℃で2時間攪拌した後、トル
 エン50gを添加し、反応生成水をトルエン共沸によっ
 て脱水しながら、120℃で3時間反応した。その後、
 150℃まで反応液の温度を上げトルエンを留去し、自
 然冷却、室温まで下がったところで攪拌を止め、ポリイ
 ミドワニス（K）を得た。

【0117】次に、ワニス（K）を実施例1と同様に加
 圧濾過、プリベークを行い、さらに実施例1と同じオー
 ブンを用いて、500℃60分熱処理によりイミド化及
 びベンゾオキサゾール化し、厚さ4.25μmのポリベ
 ンゾオキサゾール-ポリイミド膜を形成した。その後、
 実施例1と同様にして、誘電率測定用試料を作製し、実
 施例1と同様にして、各項目について評価を行った。

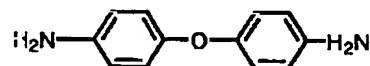
【0118】赤外吸収スペクトル：イミド特性吸収17
 93、1735cm⁻¹（CO）ベンゾオキサゾール特性
 吸収1481cm⁻¹（CO）。

【0119】比較例1

反応容器である500mlの4つ口フラスコに、羽根付
 攪拌棒、冷却管、N₂ガス導入管を取り付けた後、乾燥
 N₂ガスを流した。フラスコ内をN₂ガスで十分置換し、
 その後、脱水蒸留したN,N-ジメチルアセトアミドを
 150g入れ、下記（j）式で表される芳香族ジアミン
 （株）和歌山精化工業製）10.01g（50mmol）
 を加え完全に溶解した。

【0120】

【化23】

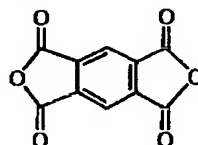


(j)

【0121】この後、フラスコをウォーターバスにつ
 け、ジアミンと等モル量の下記（k）式で表されるテト
 ラカルボン酸二無水物（株）ダイセル化学工業製）1
 0.92g（50mmol）を反応液の温度が60℃以
 上にならないよう少量ずつ加えた。この際、反応容器壁
 についた下記テトラカルボン酸二無水物をN,N-ジメ
 チルアセトアミド50gで洗い流しながら加えた。

【0122】

【化24】



(k)

【0123】この後、室温で6時間攪拌した後、自然冷
 却し、室温まで下がったところで攪拌を止め、ポリアミ
 ド酸ワニス（L）を得た。

【0124】次に、このワニスを実施例1と同様に加圧
 濾過、プリベークを行い、さらに実施例1と同じオー
 ブンを用いて、200℃30分、さらに350℃60分熱
 処理によりイミド化し、厚さ4.11μmのポリイミド
 膜を形成した。

【0125】その後、実施例1と同様にして、誘電率測
 定用試料を作製し、実施例1と同様にして、各項目につ
 いて評価を行った。赤外吸収スペクトルでイミド特性吸
 収1778、1724cm⁻¹（CO）を確認した。

【0126】比較例2

ポリアミド酸ワニス（L）を比較例1と同様にして加圧
 濾過、プリベークを行い、さらに実施例1と同じオー
 ブンを用いて、200℃30分、さらに350℃60分熱
 処理によりイミド化し、厚さ4.0μmのポリイミド膜
 を形成した。

【0127】その後、実施例1と同様にして、誘電率測
 定用試料を作製し、実施例1と同様にして、各項目につ
 いて評価を行った。赤外吸収スペクトルでイミド特性吸
 収1779、1724cm⁻¹（CO）を確認した。

【0128】比較例3

反応容器である500mlの4つ口フラスコに、羽根付

攪拌棒、冷却管、 N_2 ガス導入管を取り付けた後、乾燥 N_2 ガスを流した。フラスコ内を N_2 ガスで十分置換し、その後、脱水蒸留しN-メチルピロリドン 50 g 入れ、上記(a)式で表される芳香族ジアミン 18.3 g (50 mmol)、グリシジルメチルエーテル 26.4 g (0.3 mol)を溶解させ、溶液の温度を -15°C まで冷却した。ここにジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド 7.38 g (25 mmol)、イソフタル酸ジクロリド 5.08 g (25 mmol)をガンマブチロラクトン 25 g に溶解させた溶液を内部の温度が 0°C を越えないように滴下した。滴下終了後、6時間 -15°C で攪拌を続けた。

【0129】反応終了後、溶液を水 3 l に投入して白色の沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、 80°C の真空乾燥機で20時間乾燥した。

【0130】この得られたポリベンゾオキサゾール前駆体を、固形分濃度 $30\text{ wt}\%$ になるようにN-メチルピロリドンを加え溶解させ、ポリベンゾオキサゾール前駆体ワニス(M)を得た。

【0131】次に、このワニスを実施例1と同様に加圧濾過、プリベークを行い、さらに実施例1と同じオープンを用いて、 200°C 30分、さらに 350°C 60分熱処理によりベンゾオキサゾール化し、厚さ $4.02\text{ }\mu\text{m}$ のポリベンゾオキサゾール膜を形成した。

【0132】その後、実施例1と同様にして、誘電率測定用試料を作製し、実施例1と同様にして、各項目について評価を行った。赤外吸収スペクトルでベンゾオキサゾール特性吸収 1486 cm^{-1} (CO)を確認した。

【0133】比較例4

ポリベンゾオキサゾール前駆体ワニス(M)を比較例3と同様にして加圧濾過、プリベークを行い、さらに実施例1と同じオープンを用いて、 200°C 30分、さらに 500°C 120分熱処理によりベンゾオキサゾール化し、厚さ $4.08\text{ }\mu\text{m}$ のポリベンゾオキサゾール膜を形成した。

【0134】その後、実施例1と同様にして、誘電率測定用試料を作製し、実施例1と同様にして、各項目につ

いて評価を行った。赤外吸収スペクトルでベンゾオキサゾール特性吸収 1486 cm^{-1} (CO)を確認した。

【0135】比較例5

反応容器である 500 ml の4つ口フラスコに、羽根付攪拌棒、冷却管、 N_2 ガス導入管を取り付けた後、乾燥 N_2 ガスを流した。フラスコ内を N_2 ガスで十分置換し、その後、脱水蒸留したγ-ブチロラクトンを 150 g 入れ、上記(j)式で表される芳香族ジアミン 9.01 g (45 mmol)を加え完全に溶解した。

【0136】この後、フラスコをウォーターバスにつけ、上記(k)式で表されるテトラカルボン酸二無水物 10.92 g (50 mmol)を反応液の温度が 60°C 以上にならないよう少量ずつ加えた。この際、反応容器壁についた下記テトラカルボン酸二無水物をγ-ブチロラクトン 50 g で洗い流しながら加えた。

【0137】この後、 50°C で4時間攪拌した後、トルエン 50 g を添加し、反応生成水をトルエン共沸によって脱水しながら、 120°C で3時間反応した。その後、 150°C まで反応液の温度を上げトルエンを留去し、自然冷却、室温まで下がったところで攪拌を止め、ヒドロキシ基含有ポリイミドワニス(N)を得た。

【0138】次に、このワニスを実施例1と同様に加圧濾過、プリベークを行い、さらに実施例1と同じオープンを用いて、 400°C 240分熱処理し、厚さ $3.98\text{ }\mu\text{m}$ の膜を形成した。その後、実施例1と同様にして、誘電率測定用試料を作製し、実施例1と同様にして、各項目について評価を行った。赤外吸収スペクトルでイミド特性吸収 1778 、 1724 cm^{-1} (CO)を確認した。

【0139】実施例1～16、比較例1～5の測定結果を表1に示した。実施例1～3のIRスペクトルをそれぞれ図1～3に、実施例9のIRスペクトルを図4、5に、実施例10のIRスペクトルを図6に、実施例11のIRスペクトルを図7、8に、実施例12のIRスペクトルを図9、10に示した。

【0140】

【表1】

表 1

	膜厚 (μm)	ϵ (1 kHz)	Td ($^{\circ}\text{C}$)	TE
実施例 1	3.7	2.75	555	1.5467
実施例 2	4.12	2.53	560	1.5371
実施例 3	4	2.35	570	1.4521
実施例 4	3.8	2.6	570	1.5588
実施例 5	4	2.49	580	1.5255
実施例 6	4.11	2.47	560	1.5194
実施例 7	3.9	2.5	560	1.5321
実施例 8	4	2.48	570	1.5224
実施例 9	3.9	2.75	555	1.6024
実施例 10	4.05	2.53	560	1.5371
実施例 11	3.85	2.43	570	1.5278
実施例 12	3.75	2.6	570	1.5588
実施例 13	4.22	2.49	580	1.5255
実施例 14	3.95	2.5	580	1.5285
実施例 15	4.25	2.5	560	1.5321
実施例 16	4.25	2.48	570	1.5224
比較例 1	4.11	3.47	550	1.7147
比較例 2	4	3.47	560	1.7148
比較例 3	4.02	2.85	500	1.632
比較例 4	4.08	2.82	520	1.6227
比較例 5	3.98	3.47	550	1.7147

【0141】

【発明の効果】本発明によれば、 ϵ が低く、かつ高耐熱なポリベンゾオキサゾール-ポリイミド樹脂が得られるため、計算機用薄膜多層基板に代表されるところの、高速信号処理が求められる基板、または素子の絶縁層に本材料を用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたポリベンゾオキサゾール-ポリイミド膜のIRスペクトル

【図2】実施例2で得られたポリベンゾオキサゾール-ポリイミド膜のIRスペクトル

【図3】実施例3で得られたポリベンゾオキサゾール-ポリイミド膜のIRスペクトル

【図4】実施例9で得られたポリイミドのIRスペクトル

ル

【図5】実施例9で得られたポリベンゾオキサゾール-ポリイミド膜のIRスペクトル

【図6】実施例10で得られたポリベンゾオキサゾール-ポリイミド膜のIRスペクトル

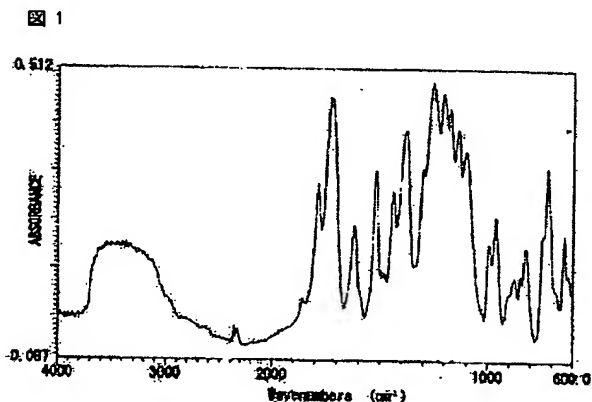
【図7】実施例11で得られたポリイミドのIRスペクトル

【図8】実施例11で得られたポリベンゾオキサゾール-ポリイミド膜のIRスペクトル

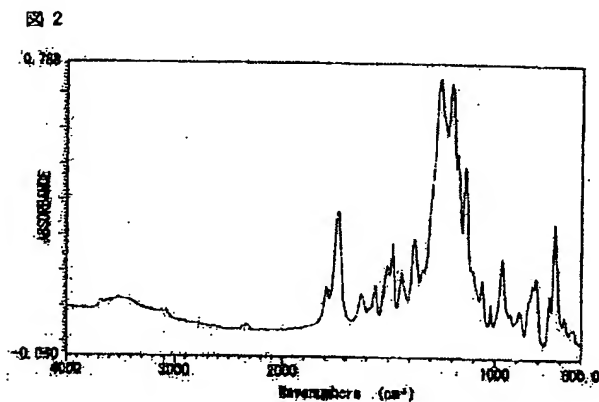
【図9】実施例12で得られたポリイミドのIRスペクトル

【図10】実施例12で得られたポリベンゾオキサゾール-ポリイミド膜のIRスペクトル

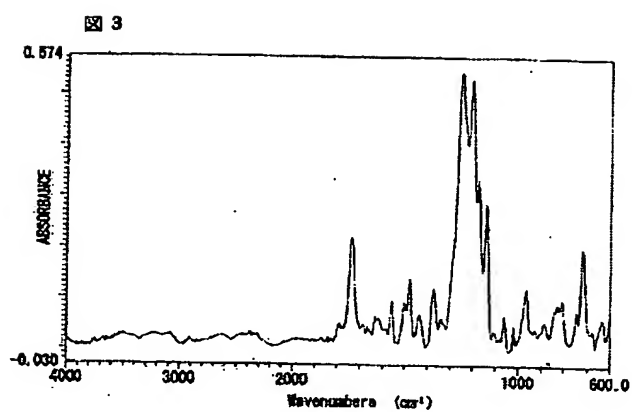
【図1】



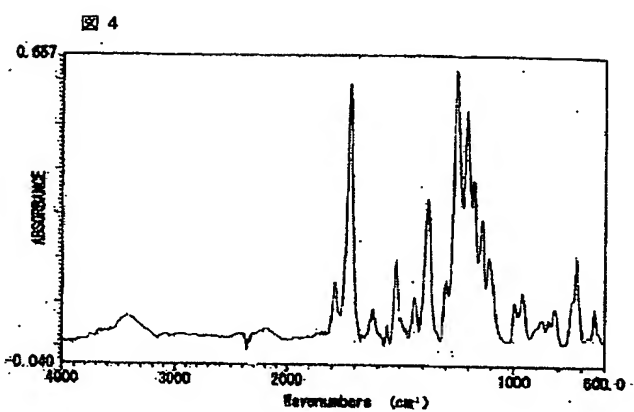
【図2】



【図3】

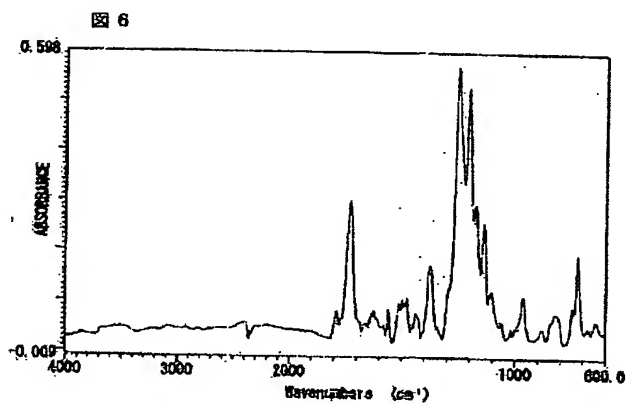
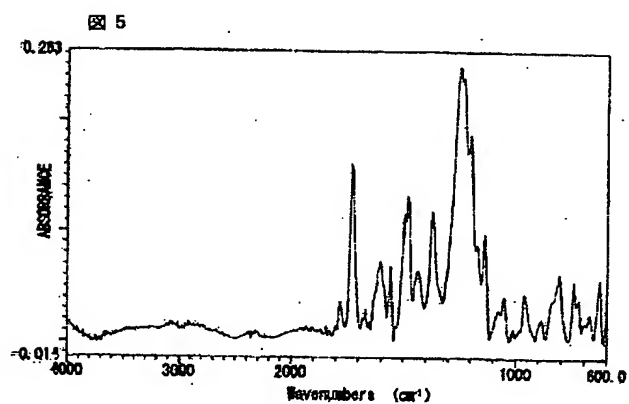


【図4】



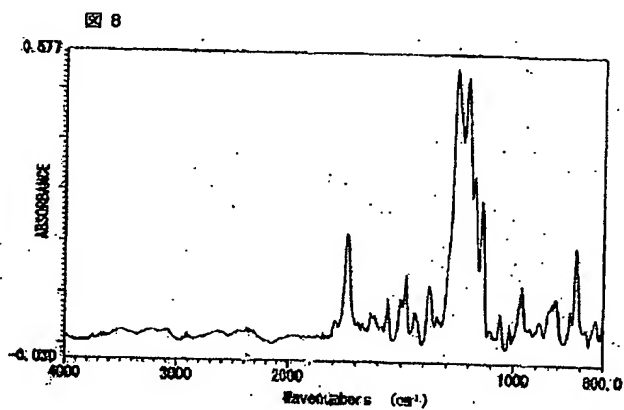
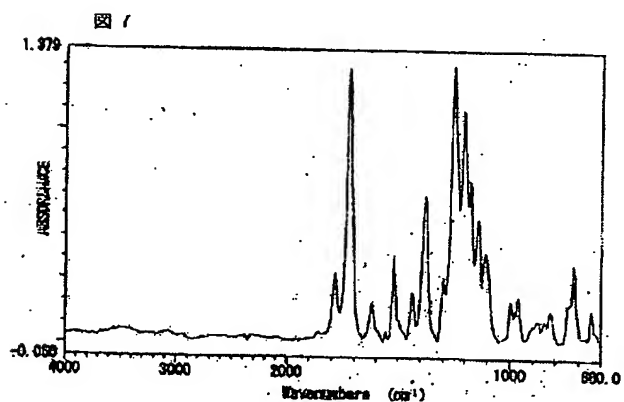
【図6】

【図5】

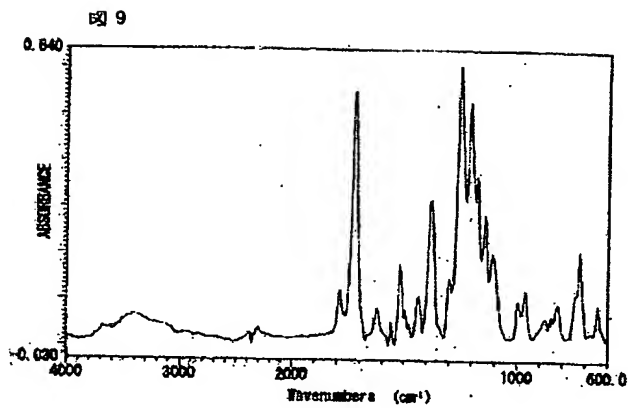


【図8】

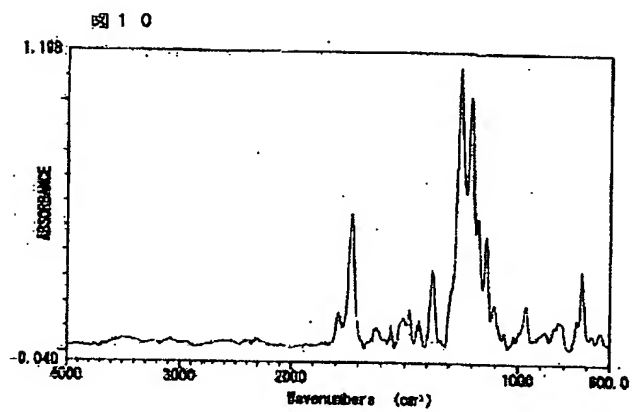
【図7】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J043 PA02 PA04 PA08 PA19 PC015
PC016 PC036 PC075 PC076
PC085 PC086 PC115 PC116
QB26 RA06 RA34 RA35 RA52
SA06 SA63 SA71 SA72 SB01
SB02 TA22 TB01 TB02 UA121
UA122 UA131 UA132 UB011
UB012 UB021 UB022 UB061
UB062 UB121 UB122 UB161
UB162 UB401 UB402 XA16
XA19 YA06 YA07 ZA12 ZA43
ZB47 ZB50

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.